Über Katalysatoren der heterogenen Katalyse in Natur und Technik

Elvira Schmick

1962

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

ÜBER KATALYSATOREN DER HETEROGENEN KATALYSE IN NATUR UND TECHNIK. (Ein Vergleich, aus dem sich eine Arbeitshypothese ergab, die zum Teil mittels wörtlich übernommenen Gedankenguts aus der verwendeten Literatur begründet wurde.)

Von Elvira Schmick, Iserlohn

"Der Metallschwamm hatte sich bei allen Versuchen der Pulver- wie der kompakten Form weit überlegen gezeigt." (Schenzinger)

Die vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung und Erweiterung eines Aufsatzes „Über die Kolloidnatur tierischer Pigmente", Mikrokosmos, Heft 10, 1959, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, und setzt eigentlich seine Kenntnis voraus.

Im Jahre 1823 machte der Jenaer Professor der Chemie Döbereiner (1780-1849) eine in ihrer Seltsamkeit fast erschreckende Entdeckung. Er gab sie in Gilberts Annalen der Physik und der physikalischen Chemie, 74, 1823, S. 273 folgendermaßen bekannt: „Jena, am 4. August 1823. Es ist mir gestern gelungen, das Ihnen bereits angezeigte besondere dynamische Verhalten des Platinstaubes gegen das Wasserstoffgas auf eine recht glänzende Art durch das Experiment hervortreten zu lassen mit Hilfe einer ganz einfachen Vorrichtung, welche die beiliegende Zeichnung vorstellt (Abb. 1).

Man thue das staubförmige Platin in ein unten zugeschmolzenes Glastrichterchen (B), und lasse das Wasserstoffgas (aus einem Gasreservoir) durch ein nach unten gebogenes Haarröhrchen (A) so in den Trichter hinab strömen, daß der Strom desselben sich vor der Berührung des Platins mit atmosphärischer Luft mischt, und dazu ist es hinreichend, daß das Ende (a) des Haarröhrchens 1, 1 1/2 bis 2 Zoll hoch vom Platin (b) entfernt sei. Der Platinstaub wird dann fast augenblicklich erst rot-, dann weiß-glühend, und bleibt es so lange, als Wasserstoffgas aufströmt. Ist der Gasstrom stark, so entflammt das Wasserstoffgas.

Dieser Versuch ist höchst überraschend, setzt jeden, der ihn beobachtet, in Erstaunen, und erregt Verwunderung, wenn man ihm sagt, daß das ganze Phänomen blos das Resultat der dynamischen Wechselwirkung von zwei Arten der irdischen Elementar-Materie sey, davon die eine die leichteste, die andere

die schwerste derselben ist. Ich benutze diese neue Beobachtung nicht blos zur Darstellung neuer (dynamischer) Feuerzeuge und Lampen, sondern zu noch weit wichtigeren Zwecken, die ich von der Hand nicht nennen kann."

„Das Platin selbst wird durch diese seine feuererregende Thätigkeit und durch tausendfaches Glühen im Knallgas nicht verändert", berichtet er im gleichen Jahr an anderer Stelle.

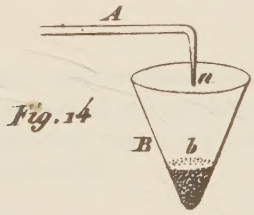


Fig. 14

Gilb. N. Ann. d. Phys. 44 B. 3 St.

Abb. 1: Entzündung von Wasserstoff an Platin nach Döbereiner.

Dieses Experiment wurde weiterentwickelt. Gilbert in "Gilberts Annalen der Physik" 1824, Bd. 76, S. 102: "--- Zu diesem eudiometrischen Gebrauche formt Dr. Döbereiner aus dem durch Glühen des Platin-Salmiak erhaltenen metallischen Platinstaube, mit etwas Ton und Wasser, kleine Kugeln von 1 - 1 1/2 Linien Durchmesser, (1 Linie = rd. 2 mm) und gibt ihnen Festigkeit durch Glühen vor dem Lötrohr. Werden sie an einem 15 - 20 Zoll langen Platindraht befestigt, so lassen sie sich leicht durch das sperrende Quecksilber in das zu zerlegende Gasgemisch bringen und nach vollendeter Wirkung aus der Eudiometer-Röhre wieder zurückziehen. Eine solche Kugel reicht hin mehrere Kubikzoll Knallgas zu verdichten und ist dazu immerfort dienlich, wenn man sie nach jedem Gebrauche trocknet.

Ein solches Kügelchen, das an einem Platindraht mitten in ein kleines Glas mit atmosphärischem Knallgas (5 Maaß atmosph. Luft und 2 M. Wasserstoffgas) gesenkt wird, wird sehr bald rotglühend, wobei das Knallgas ohne Verpuffung verbrennt; in reinem Knallgas (1 M. Sauerstoffgas und 2 M. Wasserstoffgas) kömmt sie aber zum Weißglühen, und in demselben Augenblicke verpufft das Gasgemisch mit lautem Knall."

Diese Zauberkugeln waren seinerzeit berühmt unter dem Begriff „Döbereiners Zündpillen".

Heute würden wir die Zündpillen einen Katalysator und den Vorgang der Wasserstoff-Sauerstoffvereinigung eine Katalyse nennen. Der Begriff „Katalyse"

wurde aber erst 12 Jahre nach diesen erstaunlichen Experimenten durch Berzelius geprägt. Um 1900 war man erkenntnismäßig so weit, daß W. Ostwald seine berühmte Zusammenfassung geben konnte: „Ein Katalysator ist ein Stoff, der, ohne im Endprodukt der Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit ändert."

Wie ist ein Katalysator beschaffen? Die Zündpillen sind ein gutes Beispiel für einen Katalysator der heterogenen Katalyse, also für einen Feststoffkatalysator, der gasförmige oder flüssige Stoffe miteinander zur Reaktion bringen kann. (Gegenbegriff: „homogene Katalyse".) Die charakteristischen Merkmale sind erstens Porosität und zweitens feinste Metallteilchen auf inneren Grenzschichten.

Frühzeitig erkannte man, daß eine sehr große innere Oberfläche die Voraussetzung für katalytische Wirkung und Bewirkung ist. Döbereiner verwendete für die Entzündung des Wasserstoffs Platinpulver, oder Platinschwamm, oder Platin, das auf einem starren Gerüst, auf einem „Träger" aus gebranntem Ton, fein verteilt war (Zündpillen). Metallstaub, Metallschwamm oder Metall in

Abb. 2: Dünnschnitt durch thermisch zersetztes $MgCO_3$, vergr. 8800:1, Aufnahme L. Bachmann, Innsbruck, Physikalisches Institut.

feinster Verteilung auf einem „Träger" sind die Materialformen, in denen sich Metalle wie Eisen, Kupfer, Nickel, Kobalt, Quecksilber und andere, häufig als Oxyde, für Oxydationen gleichermaßen wie für Reduktionen verwenden lassen. - Das Stichwort „katalytisches Redoxpendel", ein Begriff der Biologie, sei hier vorausgreifend genannt. - Die reaktionsbeschleunigende Wirkung nimmt mit der Größe der inneren Oberfläche und dem Feinheitsgrad der Verteilung des Metalls zu.

Neue technische Katalysatoren zu finden war bis vor kurzem mehr oder weniger eine Sache des Zufalls. Jetzt scheint man auf Grund jahrzehntelanger Erfahrung so weit zu sein, daß man in manchen Fällen die betreffenden erwünschten Eigenschaften des Katalysators zielsicher zusammensetzen kann. Eine sehr wichtige Entdeckung machte man bei der Ammoniaksynthese: „Der "Metallschwamm" hatte sich bei allen Versuchen der Pulver- wie der kompakten Form weit überlegen gezeigt." (Schenzinger: Bei I. G. Farben.)

Schwämme besitzen Poren und Löcher, also durchströmbare Kanäle mit kreisförmigem Querschnitt. Von schwammartigem Charakter sind beispielsweise Holzkohle, Bimsstein, Kieselgur. Sie sind daher als katalytische Träger geeignet, die man mit thermisch instabilen Salzen tränkt, mit Nitraten, Formiaten, Oxalaten, Chromaten und anderen, und dann weiterbehandelt. Vielfach verwendet man auch Asbest mit langgestreckten, spitzzulaufenden Kapillarräumen. Künstliche Porosität erzielt man durch thermische Zersetzung von Salzen (Abb. 2). Das Bild läßt auf eine relativ geringe Zahl von durchströmbaren Kanälen schließen. Jede Pore stellt im Querschnitt einen magischen Zirkel dar, auf dessen metallbesetzter, aktiver Peripherie sich die Begegnung der Stoffe, die miteinander reagieren sollen, vollzieht. „Die von den Grenzatomen ausgehenden Streufelder besitzen bei den hohl gekrümmten Körpergrenzen einen konvergenten Verlauf." (Manegold, S. 61) Die Energiegehalte der Grenzflächen müssen daher wachsen, je enger die Poren sind.

Unerreichte und unerreichbare Vorbilder für die Chemotechnik sind die Biokatalysatoren oder Fermente in der lebendigen Substanz. „Im pflanzlichen und im tierischen Organismus spielen sich - ohne Anwendung hoher Gasdrucke und hoher Temperaturen - die eigenartigsten katalytischen Umsetzungen im harmonischen Zusammenwirken ab: hier gibt es homogene und heterogene Katalysen, verursacht durch organische und anorganische Katalysatoren, Reaktionen an feinsten Oberflächen, die unter Mitwirkung der Strahlungsenergie „chemisch träge Gase" wie die Kohlensäure zu hochmolekularen Verbindungen umwandeln, Prozesse, bei denen die komplizierten Substanzen der pflanzlichen und tierischen Organismen mit Leichtigkeit aus den einfachsten Komponenten aufgebaut werden. Der größte Teil dieser Reaktionen ist, so Vielversprechendes auch die Forschung schon geleistet hat, noch

unerforscht. Es ist vorauszusehen, daß eine zukünftige Technik sich noch mehr als bisher die Natur zum Vorbild wird nehmen müssen, um die Möglichkeiten voll auszuschöpfen, welche die Erforschung und Meisterung der katalytischen Phänomene bietet." (W. Frankenburger und F. Dürr in Ullmann, 1930.)

Technische und naturwissenschaftliche Katalyseforschung stehen sich gegenüber und gehen schrittweise aufeinander zu: hüben Synthese und drüben Analyse, hüben „macht" man Katalysatoren, um Wirkungen zu erzielen, drüben sucht man die Ursachen der organischen Reaktionen zu ergründen und die daran beteiligten Biokatalysatoren zu isolieren.

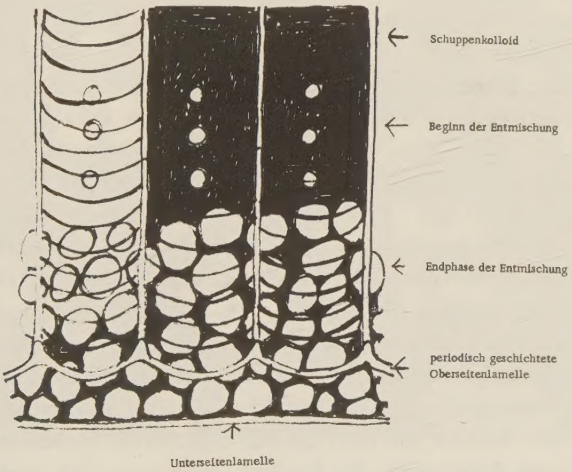


Abb. 3: Strukturbildung in Schmetterlingsschuppen vom Netztypus durch Entmischung, schematisch.

Die Fermentforschung ist äußerst schwierig. Manche Fermente sind strukturgebunden, so, daß ihre Wirkung erlischt, wenn ihre spezifische Struktur bei den Isolierungs- und Reinigungsverfahren der Zellextrakte zerstört wird.

Es gibt jedoch unverwüstliche strukturgebundene Katalysatoren, die fast so handgreiflich sind wie eine Zündpille. Sie bilden reizvolle Muster in einer unbeschreiblichen Mannigfaltigkeit: es sind die Schmetterlingsschuppen. Haare

und Federn, über die vermutlich ganz Analoges ausgesagt werden könnte, sind als vielzellige Gebilde entwicklungsphysiologisch viel schwerer zu beobachten als diese hochdifferenzierten Fortsätze eines zuletzt degenerierenden Zelleibes.

Abb. 3 veranschaulicht im Schema, wie zwischen die periodisch geschichteten Chitinlamellen von Schmetterlingsschuppen lipoid gelöste Kolloide einwandern, die eine farblose, netzförmige Entmischungsstruktur annehmen. Dabei bildet sich die nicht-lipoide Leukophase heraus. Alsdann färben sich die Innennetze oder -schwämme unter Sauerstoffzutritt aus, Chromophase. Der rätselhafte ausfärbende Biokatalysator ist die kupferhaltige Tyrosinase, die in Pflanzen und Tieren vorkommt. (In der älteren Literatur wird Tyrosinase = Monophenoloxydase als eisenhaltig bezeichnet, möglicherweise muß man von Fall zu Fall feststellen, welches Metall die Tyrosinase der betreffenden Tier- oder Pflanzenart besitzt. Für die nun folgenden Überlegungen „soll" die Tyrosinase der Lepidopteren kupferhaltig sein.)

Netz- oder Schwammstruktur und Kupfer: da schwingt sich eine Gedankenbrücke, ein Analogieschluß, vom synthetischen zum analytischen Bereich der Katalyseforschung: das Innengerüst der Schmetterlingsschuppen entspricht in der Struktur und in der Funktion einem heterogenen Katalysator.

Wie bei den Zündpillen vollzieht sich auf den Grenzflächen eine Oxydation. Die Tyrosinase sitzt also nicht auf der Oberfläche eines lipoiden Gerüstes, sondern der lipoide „Träger" und die Spuren von Kupferverbindungen in feinster Verteilung zusammen sind der strukturgebundene Katalysator Tyrosinase. Dieser Katalysator wirkt auf den dritten feststellbaren Faktor, auf das „Substrat", auf das farblose Chromogen, ein, das durch Initialoxydation und vermutlich durch sich daran anschließende intramolekulare Umlagerungen in einen Farbstoff umgewandelt wird. Das Chromogen, bei den Melaninen ist es Tyrosin oder eine ähnliche Verbindung, überzieht, so muß man annehmen, in unimolekularer Schicht wie ein Pelz aus gerichteten Molekülen das lipoide Skelett. In diesem Bilde wären die Kupferverbindungen mit prosthetischen „Haarwurzeln" zu vergleichen.

Wann wird es gelingen, auf Schnitten Kupfer bzw. Eisen in der Struktur darzustellen? Noch ist die Beweisführung für die Identität der Netze und Gitter in den Schmetterlingsschuppen mit einem heterogenen Mikro-Katalysator indirekt und lückenhaft. Der Nachweis der Kupfer- bzw. Eisenverbindung durch Elektronenoptik wird sehr schwer sein. Kupfer ist ein Spurenelement, und Eisen kommt in den Zellen durchschnittlich im Verhältnis 1 g Eisen zu 10 000 000 g Zellsubstanz vor.

Für den Strukturvergleich zwischen technischen heterogenen Katalysatoren und den heterogenen Mikrokatalysatoren „Schmetterlingsschuppe" zwei Beispiele. Abbildung 4 zeigt eine Kohlweißlingsschuppe mit dem für Tagfalter

bezeichnenden Leitertypus. Die Breite einer „Leiter" beträgt etwa 2, 5 - 3 µ. Die feinsten Drahtnetze, die man herstellt, besitzen 10 000 Maschen pro 1 cm². Das Platinnetz, das man in Breiten bis zu 2 m für die katalytische Ammoniakverbrennung zu Salpetersäure verwendet, ist „gröber", da dort „nur" 1024 - 3600 Maschen auf 1 cm^2 fallen. Eigentlich erübrigt sich der Hinweis darauf, wie hoch bei gleichem Konstruktionsprinzip die Natur der Technik auch hier wieder überlegen ist.

Abb. 4: Gitterartiger Katalysator vom Leitertypus, dahinter Trabekeln und geschichtete Oberseitenlamelle mit Längsleisten, Ausschnitt aus einer Kohlweißlingsschuppe. 20 000fach vergr.

Im zweiten Beispiel werden Abb. 2 und Abb. 5 a und b miteinander verglichen. Das Präparat von thermisch zersetztem $MgCO_3$ weist breite Zwischenstege auf. Eine fertige Schuppe, in diesem Fall vom Lochreihentypus, kann die Technik über die Struktur eines idealen Katalysators belehren. Bei der thermo- und chemodynamischen Entmischung holt die Natur die in der lipoiden Lösung ruhenden potentiellen Grenzflächenenergien erschöpfend heraus. Die Schuppenkatalysatoren sind Höchstleistungsstrukturen für ihre spezifischen Zwecke.

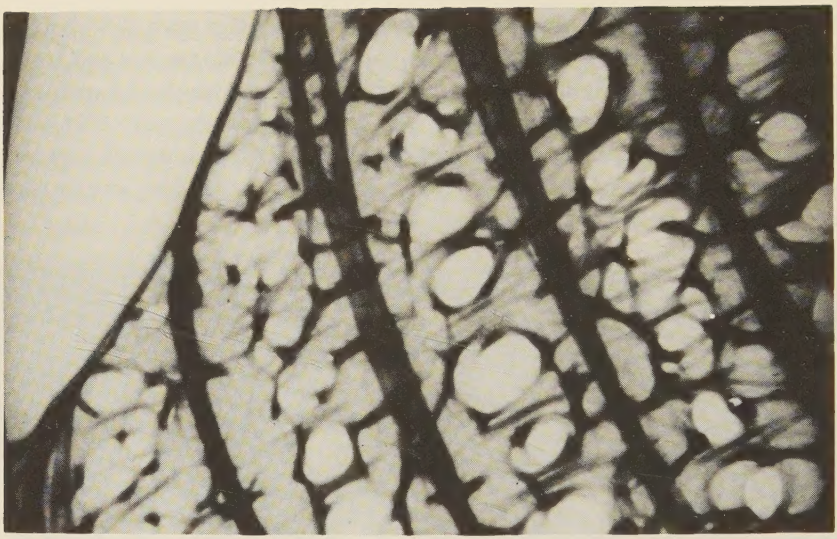
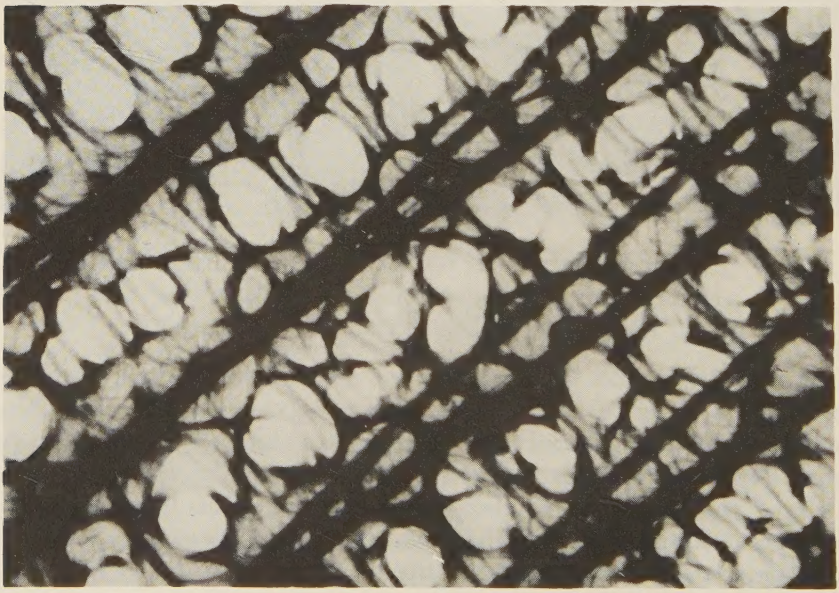


Abb. 5: Schuppe von Antheraea pernyi, (Saturniidae), a) Randpartie, b) Innenfläche, vergr. etwa 15 000fach. Sehr lockerer, großringiger Katalysatortyp, Chitinlamelle doppelseitig längsgestreift.



Körnchen mit aktiver äußerer Grenzschicht wären der Gestalt nach einfache Katalysatoren. Pulverförmigen Katalysatoren in der Technik stehen Biokatalysatoren in Form von Granulationen gegenüber. Die Morphogenese von sternförmigen, konkav begrenzten Körperchen, die an winzige Zellkörper von Neuronen erinnern, kann man an Schmetterlingsschuppen studieren. Die konkav eingewölbten Oberflächen intensivieren die Grenzflächenenergie, da die Streufelder der Grenzflächenatome hierbei konvergent verlaufen.

Man weiß noch nicht, welche Vorgänge sich im einzelnen bei der Ausfärbung abspielen, aber in Anlehnung an Warburgs Atmungsferment, von dem später die Rede sein wird, und an seine Untersuchungen über Tyrosinase, genauer über Polyphenoloxydase in Kartoffeln, darf man vorläufig konstruieren, daß einwertiges Kupfer aus der Lepidopterentyrosinase in der Begegnung mit Luftsauerstoff an den Grenzflächen diesem ein Elektron abgibt und dadurch zu zweiwertigem Kupfer oxydiert wird. (Oxydation ist Vermehrung der positiven Ladung durch Elektronenabgabe, Elektronenspender = Elektronendonator. Reduktion ist Abnahme der positiven Ladung durch Elektronenaufnahme, Elektronenempfänger = Elektronenakzeptor.) Der nunmehr ionisierte Luftsauerstoff ist reaktionsfähig, er löst die Initialreaktion der intramolekularen Umsetzungen im Chromogen aus. Das Ende der Reaktionskette ist das Pigment Melanin.

$$2Cu^{+} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2Cu^{++} + O^{--}$$

Wenn man Schmetterlingsschuppen mehrere Stunden in hochprozentiges Wasserstoffperoxyd legt, so werden die Pigmente stark aufgehellt. So geheimnisvoll wie die Farbe auf dem Flügel erscheint, so geheimnisvoll bleicht sie aus, wenn wir Wasserstoffperoxyd anwenden. Die Initialreaktion der Ausfärbung ist als oxydativer Prozeß erkannt, es liegt daher nahe, in dem gegenläufigen Phänomen eine Initialreduktion zu sehen.

Wasserstoffperoxyd ist im Labor durch Kohle-, Metall- und Glaspulver, also durch Stoffe mit großer innerer Oberfläche und Metallen in feinster Verteilung, katalytisch zersetzbar. Geringste Spuren von Eisen oder Kupfer wirken als Zerfallsbeschleuniger von Wasserstoffperoxyd, was in der Technik nicht unwichtig ist, fundamental jedoch für Redoxprozesse in den Organismen. Der letzte Teil des Satzes ist eine durch die Natur der Sache schwer beweisbare Behauptung. - Die Schmetterlingsschuppen bringen in Gestalt ihrer Netze, Schwämme und Gitter die Voraussetzungen für eine katalytische Zerlegung von Wasserstoffperoxyd mit.

Zweiwertiges Kupfer an Grenzflächen, so darf man weiterkonstruieren, spielt in der Begegnung mit Wasserstoffperoxyd die Rolle des Elektronenakzeptors: es wird durch Wasserstoff wieder zu einwertigem Kupfer reduziert. Die sich hieran anschließende intramolekulare Umsetzung im Melanin äußert sich

in einer Aufhellung des Flügelmusters. Laboratoriumsversuche allein können erweisen, ob sich das Pendel der Reduktion-Oxydation oder des Redoxspiels an Schmetterlingsschuppen in seiner vollen Amplitude hin und her schwingen läßt, also von der Chromophase zur völligen Entfärbung und wieder zurück zur Ausfärbung.

Von den „Riesen" unter den strukturgebundenen Biokatalysatoren, von den Schmetterlingsschuppen zu den „Zwergen", zu den an Lipoiden, besonders an Cholesterin reichen Mitochondrien, die durch Prof. Dr. Fritjof Sjöstrand, Stockholm, vorgestellt werden sollen. (Umschau 1954, Heft 24.)

„In den Zellen kommen regelmäßig Strukturen vor, die in den letzten Jahren das größte Interesse wachgerufen haben, da sie - wie festgestellt wurde - große Mengen von Enzymen enthalten. Diese Gebilde, die sogenannten Mitochondrien, werden als Energieregeneratoren der Zelle betrachtet. Mehrere Enzyme in den Mitochondrien sind nur unter der Voraussetzung aktiv, daß die Struktur erhalten bleibt. Der hohe Wirkungsgrad, welchen die Enzyme besitzen, und die Möglichkeiten der Verbindung einer großen Anzahl von enzymatisch gesteuerten Reaktionen zu Reaktionsketten sind, wie man glaubt, dadurch bedingt, daß die Enzyme in einer Struktur organisiert sind und nicht zufallsweise verstreut in den Mitochondrien vorkommen. Das Elektronenmikroskop hat ersichtlich gemacht, daß die Mitochondrien gegenüber dem umgebenden Zytoplasma der Zelle durch eine Außenmembran abgegrenzt werden und daß sich im Innern des Mitochondriums eine große Anzahl Membranen befindet, die in den meisten Fällen senkrecht zur Längsrichtung orientiert sind. Jede Membran erscheint im elektronenoptischen Bild als zwei dunkle Linien, welche durch einen helleren Zwischenraum voneinander getrennt sind. Die dunklen Linien können als Eiweißschichten gedeutet werden und der helle Zwischenraum als eine Schicht von Lipoidmolekülen, welche bei der Behandlung zum großen Teil ausgelaugt worden sind." Vergl. die Abbildungen in Umschau 1954, Heft 24 und Umschau 1958, Heft 5.

Wie sich die Bilder gleichen! - Aus der Entwicklungsphysiologie der Schmetterlingsschuppen wissen wir mit Sicherheit, daß ein Schnitt durch die Bälkchen die Schichtenfolge Farbstoff-Lipoid-Farbstoff ergeben würde. - Man kennt zwei Mitochondrientypen, den Tubulustypus, (Paramaecium) und den Christatypus, (Säugetiere). Der Christatypus ist entwicklungsgeschichtlich gesehen der jüngere Typus. Er ähnelt dem Leitertypus der Tagfalter, die abstammungsmäßig jünger sind als die Nachtfalter. Entsprechend ähneln sich Tubulustypus und Netztypus.

Wie kommt man mikrotechnisch an diese winzigen Mitochondrien heran? - „Durch besondere Methoden, die im wesentlichen darauf beruhen, daß möglichst schonend, aber unter Zerreißung der Zellmembran, zerkleinertes

Gewebe (am besten Leber oder Niere) in Rohrzuckerlösung suspendiert bei sich steigernden Geschwindigkeiten zentrifugiert wird, kann man den Zellinhalt auf 4 Fraktionen aufteilen: die Zellkerne, die Mitochondrien, die Mikrosomen und das flüssige Cytoplasma. Jede dieser Fraktionen ist auf die in ihr enthaltenen Fermente untersucht worden. Die Mitochondrien (oder „großen Partikel") enthalten eine sehr große Zahl von Fermenten, vor allem finden sich in ihnen alle Fermente der biologischen Oxydation." (Lehnartz, S. 451 f.)

In welche unvorstellbaren Dimensionen blicken wir staunend und ergriffen hinein, wenn uns ein elektronenoptisches Bild von diesen Oxydationskatalysatoren, diesen winzigen Flämmchen des Lebens, vorliegt. Wie manche Hoffnung von Leidenden, Alternden und Ärzten knüpft sich neuerdings an diese Partikelchen, da man mit gutem Grund annimmt, daß die Mitochondrien bei der Frischzellentherapie die regenerativen Anregungen im Körper geben.

Der Katalysator „Mitochondrion" ist in letztmöglicher Vollendung das, was man in der Technik einen „Mehrzweckkatalysator" nennt. In der Industrie versucht man neuerdings derartige Kontakte zu schaffen, indem man die katalytisch wirksamen Agenzien so mischt, daß sich an demselben zusammengesetzten Katalysator die Reaktion in mehreren aufeinanderfolgenden Stufen zum gewünschten Ziel hin vollzieht.

Da sich alle Fermente der biologischen Oxydation in den Mitochondrien befinden, so enthalten sie auch die beiden eisenhaltigen Oxydationsfermente „Warburgsches Atmungsferment" oder Cytochromoxydase (Eisenverbindung Häm) und Katalase (Eisenverbindung Hämin).

Hämine sind Porphyrineisensalze, in denen das Eisen dreiwertig ist, im Unterschied zu den Hämen, Porphyrineisensalzen mit zweiwertigem Eisen. Häm, an den Eiweißkörper Globin gebunden, bildet das Metallproteid Hämoglobin des Blutes und ist dessen sauerstoffbindender Bestandteil. Den Hämen und Häminen verwandt ist im grünen „Pflanzenblut" das Chlorophyll, das neben anderen Unterschieden statt Eisen Magnesium besitzt. Hämoglobin bindet den Sauerstoff der Luft molekular, während Warburgs Atmungsferment Sauerstoff ionisiert.

„Die autokatalytische Umwandlung des Fermenthäms (Fe^{++}!) durch molekularen Sauerstoff in Fermenthämin (Fe^{+++}!) und die Reduktion des Fermenthämins zum Fermenthäm durch einen oxydierbaren Stoff ist die Grundlage der katalytischen Funktion des Atmungsgerments." (Lehnartz, S. 313).

Bei der Untersuchung des strukturgebundenen Atmungsferments mußte Warburg eine indirekte Methode anwenden. Er studierte an Blutkohle die „Eisenkatalyse an Oberflächen" und ihre Hemmung durch Blausäure. 1926 entdeckte er, daß auch Kohlenoxyd die Zellatmung hemmt und daß Licht die Kohlenoxydhemmung aufhebt. Kohlenoxyd blockiert die Oxydation, Blausäure

die Reduktion des Fermenteisens. Katalase ist ebenfalls blausäure- und kohlenoxydempfindlich. „Die Kupferredoxasen werden durch Blausäure unter Abspaltung des Kupfers inaktiviert; die Kohlenoxydhemmung, bei der sich ein Komplex aus $1CO \cdot 2Cu^{+}$ bildet, ist nicht lichtempfindlich." (Bersin, S. 173.) - Auch die Technik kennt Blausäure und Kohlenoxyd in ihrer Eigenschaft als Katalysatorengifte.

Verbindungen von Stoffen wie Antimon, Arsen, Blei, Quecksilber wirken giftig sowohl auf technische Katalysatoren wie auf das Plasma, Analogien, die Rückschlüsse zulassen werden von technischen Katalysatoren auf Biokatalysatoren, von relativ Grobstrukturiertem als Modell auf Lebend-feinstorganisiertes.

Doch zurück zu den Oxydationsfermenten in den Mitochondrien. Katalase, das zweite Oxydationsferment, das hier genannt wurde, ist eine Oxydase im weiteren Sinn. Sie ist bei Wirbeltieren sehr einfach nachzuweisen, indem man Wasserstoffperoxyd etwas Blut zusetzt, bei Pflanzen, indem man beispielsweise Salatblätter mit Sand verreibt und den Blattbrei mit Wasserstoffperoxyd übergießt. Bei diesen Versuchen entstehen aus Wasserstoffperoxyd Sauerstoff und Wasser. Katalase wirkt also zersetzend auf H_2O_2 ein. Aber „Man kann wegen der Katalasewirkung im allgemeinen die Bildung von Wasserstoffperoxyd bei den Atmungsvorgängen lebender Zellen nicht feststellen." (Lehnartz, S. 311.)

„Auch die Katalase ist ein Eisenproteid, seine prosthetische Gruppe ist ein Hämin, entspricht also genau dem Häm des Hämoglobins, nur mit dem Unterschied, daß Eisen hier als Fe^{+++} vorliegt. Dieses Fe^{+++} ist seltsamerweise gegen die üblichen Reduktionsmittel wie z.B. Wasserstoff sehr beständig - dagegen wird es vom Wasserstoffperoxyd, das im allgemeinen als Oxydationsmittel gilt, da es leicht sein zweites O-Atom abgibt, reduziert; die Katalase übernimmt vom H_2O_2 die beiden H-Atome, -------" (Flechtner, Chemie des Lebens, S. 323).

Die nun folgende Zusammenfassung all der entliehenen Aussagen zu einer Behauptung ist ein Wagnis, denn ich besitze keine Spezialausrüstung für eine Expedition in den Urwald der Fermentforschung mit seinen zahllosen Schlingpflanzen von der Familie „Asen". Die Schmetterlingsschuppen geben die Richtung an, und man gelangt auf dieser Spur zu der Schlußfolgerung: Cytochromoxydase und Katalase sind strukturmäßig, nicht wirkungsmäßig identisch. Die beiden Biokatalysatoren unterscheiden sich nur in einem Elektron mehr oder weniger. An demselben Ferment, das sich aus lipoidem Träger und Häm bzw. Hämin aufbaut, vollzieht sich ein elektronisches Pendeln von Fe^{++} zu Fe^{+++} zu Fe^{++} usf.

Warburgs Atmungsferment oder Cytochromoxydase ionisiert Sauerstoff, Fermenthäm wird Fermenthämin. Eisen ist Elektronendonator.

$$2Fe^{++} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2Fe^{+++} + O^{--}$$

Katalase zerlegt Wasserstoffperoxyd und ionisiert dessen Wasserstoff, Fermenthämin wird Fermenthäm, und der für die Regeneration bzw. Reduktion zu Warburgs Atmungsferment geforderte oxydierbare Stoff ist Wasserstoff aus dem nicht nachweisbaren Wasserstoffperoxyd. Eisen ist Elektronenakzeptor.

$$2Fe^{+++} + 2H \longrightarrow 2Fe^{++} + 2H^{+}$$

„Zu den Zellhäminen gehören ferner Farbstoffe, die man wegen ihrer weiten Verbreitung in fast allen Zellen als Cytochrome (a, b und c) bezeichnet. Ihre physiologische Funktion besteht in der Mitwirkung bei den Oxydationsvorgängen im Gewebe." (Lehnartz, S. 117.) „Sie unterscheiden sich von dem „sauerstoffübertragenden" Ferment dadurch, daß sie nicht autoxydabel sind und weder mit HCN noch mit CO reagieren. Jedoch läßt sich, da nur die reduzierten, nicht aber die oxydierten Cytochrome charakteristische spektrale Absorptionsbanden haben, spektroskopisch leicht nachweisen, daß sie bei der Zellatmung fortlaufend reduziert und wieder oxydiert werden. Dies geschieht nicht durch molekularen Sauerstoff, sondern durch eine mit der Reduktion des Fermenteisens gekoppelten Reaktion." (Lehnarzt, S. 313)

Die „fortlaufende Reduktion und Oxydation der Cytochrome" vollzieht sich in dem System Grenzfläche, Cytochromoxydase-Katalase und Cytochrom, einer Drei-Einheit. Nach einem Blick auf die Schmetterlingsschuppen drängt sich die zweite Behauptung auf: Die aktive, eisenhaltige Verbindung Häm-Hämin des strukturgebundenen Biokatalysators Cytochromoxydase-Katalase ist die prosthetische Gruppe von Cytochrom, dem „Substrat". Da diese Behauptung zum Teil ein Analogieschluß ist, zu dem gewisse Beobachtungen an Schmetterlingsschuppen berechtigen, werden der „Riesenkatalysator" Schmetterlingsschuppe und der „Zwergkatalysator" Mitochondrion miteinander verglichen:

Vergleich

Schmetterlingsschuppe:	Mitochondrion:
Tyrosinase-Komplex	Cytochromoxydase-Katalase-Komplex
Ursprung: Lipoide Lösung	Ursprung: Golgiapparat?

Schmetterlingsschuppe:	Mitochondrion:
Lipoider Träger	Lipoider Träger
Im Schnitt drei Schichten, Mittelschicht lipoid, Entmischungsstruktur	Im Schnitt drei Schichten, Mittelschicht lipoid, Entmischungsstruktur ?
In Grenzflächen Cu- (oder Fe-)Verbindung und Chromogen bzw. Pigment	In Grenzflächen Fe-Verbindung Häm-Hämin und Cytochrom in fortlaufender Oxydation und Reduktion
Oxydation von Tyrosin durch „Tyrosinase" = Kupferverbindung + Grenzfläche	Oxidation von Cytochrom durch „Cytochromoxydase" = Häm + Grenzfläche
Aufhellung vom Pigment mittels H_2O_2, Katalasewirkung durch Metallverbindung + Grenzflächen möglich	Reduktion von oxydiertem Cytochrom durch Katalase = Hämin + Grenzfläche
Künstliches Redoxpendel	Natürliches Redoxpendel
Dreiteiliger Funktionskomplex: 1. Grenzfläche, 2. Kupfer- (oder Eisen-)Verbindung, 3. Tyrosin bzw. Melanin, (von anderen Chromogenen wird hier abgesehen).	Dreiteiliger Funktionskomplex: 1. Grenzfläche, 2. Eisenverbindung Häm-Hämin, 3. Cytochrom in fortlaufender Oxydation und Reduktion.
Strukturgebundene Reaktionsumkehr Tyrosinase-Katalase fakultativ	Strukturgebundene Reaktionsumkehr Cytochromoxydase-Katalase obligat
Trägertypus: Netz- oder Lochreihentypus	Trägertypus: Tubulustypus
Trägertypus: Leitertypus	Trägertypus: Christatypus
Endreaktion in Erfüllung physiologisch-ökologischer Zwecke	Permanent aktives Glied der Zellatmungskette

Schmetterlingsschuppe:	Mitochondrion:
Tyrosin = Aminosäure	Cytochrom = Eiweiß (?)
Katalysator umhüllt, (periodisch geschichtetes Chitin)	Katalysator umhüllt
In der Natur auf Sauerstoff bezogen.	Auf Wasserstoffperoxyd bezogen.

Nach der Wieland-Thunbergschen Theorie ist die biologische Oxydation eine Dehydrierung, bei der der molekulare Sauerstoff der Wasserstoffakzeptor ist. Dabei soll sich Wasserstoffperoxyd bilden, das infolge von Katalasewirkung sogleich wieder zerfällt.

In dem folgenden Reaktionsschema wird versucht, den eisenhaltigen Cytochromoxydase-Katalase-Komplex auf Wasserstoffperoxyd zu beziehen. Es vereinfacht die Vorstellungen von der Wasserstoffoxydation bei der Zellatmung. Atmungsmaterial und Sauerstoff diffundieren durch die Grenzmembran in die stabilen Krafträume der Entmischungsstruktur Mitochondrion. An den unbegreiflich winzigen, eisenhaltigen, konkaven Grenzflächen der Kämmerchen und Fächer dieses Labyrinths vollzieht sich eine Lockerung, eine Ablösung von Atomen der aufgenommenen Moleküle. Durch Grenzflächenenergie katalytisch aktiviert, verbinden sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserstoffperoxyd, um unmittelbar darauf mit dem Cytochromoxydase-Katalase-Komplex zu reagieren. Ein oszillierender Valenzwechsel an den Eisenatomen, ein Nebeneinander von zweiwertigem und dreiwertigem Eisen muß zu diesen Vorstellungen hinzugedacht werden. - (Neben der Wasserstoffoxydation wird sich auch die Kohlenstoffoxydation an den Grenzflächen und in den Krafträumen der Mitochondrien vollziehen, aber hier leisten die Schmetterlingsschuppen keine Wegweiserdienste.) Schema umseitig.

Nach diesem Schema laufen am Cytochromoxydase-Katalase-Komplex Oxydationen und Reduktionen ständig nebeneinander ab. Vorstellungen von den Energien, die frei werden, wenn sich Wasserstoff und Sauerstoff im status nascendi an metallhaltigen Grenzflächen zu Wasser verbinden, gibt die Zündpillenreaktion von Döbereiner als hierher passender Modellversuch.

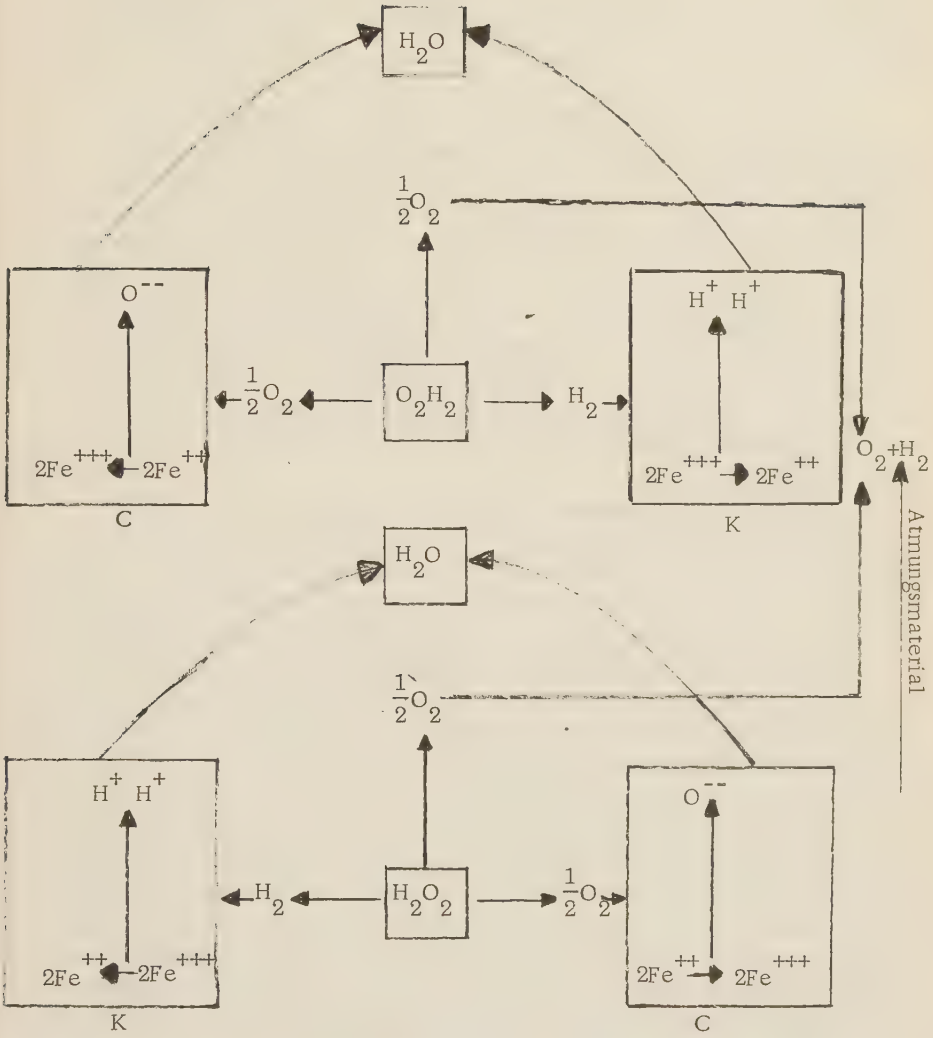
In „Über die Kolloidnatur tierischer Pigmente" wies ich darauf hin, daß Schmetterlingsschuppen für die Krebsforschung interessant werden könnten. Nach der Gegenüberstellung der Katalysatoren Schmetterlingsschuppe und Mitochondrion verstärkt sich dieser Eindruck. Es fragt sich, ob Mitochondrien über nicht-lipoide Leukophasen in farbige Produkte, in Pigmente, ausarten können. Die primäre Ursache ihrer Degeneration wäre in einer Diffusion von

krebserzeugenden Stoffen, z.B. von aromatischen Verbindungen, zu suchen, die im Mitochondrion schwer oder nicht abgebaut werden könnten, die sekundäre Ursache wäre Autokatalyse. Hinzugedacht werden muß, daß die natürliche Selbsthilfe der Beseitigung von funktionsuntüchtigen Zellbestandteilen und der Aussonderung von Giften versagt, bzw. durch übermäßige Zufuhr vor Katalysatorgiften überfordert wird. In den Bereich dieser laienhaften Spekulationen gehört ferner, daß eine Verschleppung entarteter Mitochondrien durch den Blutstrom einer der denkbaren Anlässe für Metastasenbildung sein könnte. - Die Katalysatorerkrankung müßte sich dann als strukturelle Umbildung und Mißbildung in einer zytologischen Entwicklungsreihe vom Mitochondrion bis zum Pigment elektronenoptisch doch wohl nachweisen lassen?! - Haare, Federn, Schuppenbildungen aller Art wären nicht nur funktional als Körperbedeckungen, sondern auch chemisch-physiologisch als Ablagerungsstätten z.B. von phenolischen Stoffwechselprodukten und als - normalerweise - Entlastungs- und Entgiftungsorgane, den Mitochondrien zugeordnet, zu begreifen.

Pigmentbildung in einer Krebszelle zeigt nach dieser Auffassung an, daß überhaupt kein Wasserstoffperoxyd mehr gebildet werden kann, daß die normale Zellatmung völlig aufgehört hat, weil die Katalysatoren als bewirkende und steuernde Zellorgane sich chemisch und strukturell verändert haben. Pigmenteführende Krebszellen hätten danach die höchste Stufe der Katalysatorschädigung erreicht. „Nach Holman (Nature 1957, S. 1033 und Chemiker-Ztg. 1957, S. 403) wird Mäusekrebs durch perorale Verabreichung von 0,45% H_2O_2 (an Stelle von Trinkwasser) geheilt." (H. Römpp: Chemie-Lexikon, 4. Aufl. 1958, Stuttgart, Franckh'sche Verlagshandlung).

Eine Befragung der großen Schmetterlingsschuppen über ihre verborgenen Geheimnisse ist sehr viel einfacher zu veranstalten als ein Interview mit den rätselvollen Mitochondrien. So erfährt man z.B. direkt von den Schuppen, wie sich Quantitätsunterschiede an Chromogen (u.a.) gestaltend auf die Struktur des Katalysators auswirken. Je mehr Chromogen in der lipoiden Lösung enthalten ist und in die Grenzflächen eintreten kann, desto lockerer und zierlicher gliedert sich der katalytische Träger aus.

Indirekt erhält man Aufschluß über quantitative Unterschiede im Gehalt an Metallverbindung im Tyrosinasekomplex. „Für den Nachweis der Tyrosinase versetzt man die mit Hilfe einer Buchnerschen Presse oder in Ermangelung einer solchen mit einer Handpresse gewonnenen Säfte, oder auch einen wässrigen Auszug, - eventuell nach Bikarbonatzusatz oder Neutralisierung mit Soda -, mit etwas Tyrosinlösung oder mit einer 0,1 bis 1%igen Lösung von p-Kresol. Bei Gegenwart von Tyrosinase färbt sich dann die betreffende Flüssigkeit im



Schema zum Cytochromoxydase-Katalase-Komplex, obligate Redoxase, C = Cytochromoxydase-Wirkung, K = Katalase-Wirkung

Verlauf einiger Stunden bis zu mehreren Tagen, (bei Brutschranktemperatur verläuft die Melaninbildung wesentlich rascher als bei Zimmertemperatur), orangegelb oder rot bis schwarz, je nach der vorhandenen Tyrosinasemenge." (Die chemische Analyse Bd. 26-28, 1929-31, S. 510)

Dieser Versuch legt die Vermutung sehr nahe, daß ein Nebeneinander von gelbroten, roten, braunen und schwarzen Pigmenten bzw. Farbarealen, falls die Farbstoffe aus Tyrosin oder ähnlichen Verbindungen hervorgingen, quantitative Unterschiede an Metallverbindung in den Schuppen abgrenzt: die gelbroten Farbtöne enthalten den geringsten, die dunklen den größten Anteil an Metallverbindung, und das gilt dann nicht nur für die Schmetterlingsschuppen sondern auch für andere abgestorbene Epidermis- und Hypodermisgebilde, die Pigmentträger sind: Haare, Federn, Hornschilder, Schuppen, Chitinhüllen u. a. Die Muster der tierischen Kleider, rein statisch betrachtet, wären danach „Eisen-" oder „Kupfermuster". Hier kann nur erwähnt werden, daß die Farbformausprägung des Schuppenkatalysators der Schmetterlinge von komplexer Natur ist und daß Farbe und Struktur auch thermodynamisch entwickelt werden.

Uniformität der Katalysatorstruktur bei verschiedenen Farbtönen läßt auf eine ziemlich gleichmäßige Dosis an Chromogen in den Schuppen schließen. Für recht unterschiedliche Mengen an prosthetischer Gruppe und für eine gleichmäßige Verteilung von Chromogen spricht der Katalysatortypus der Tagfalter: die farbenbunten Gitter vom Leitertypus sind sehr einförmig gebildet.

Vorläufig darf man wohl dahin verallgemeinern: bei den Katalysatorstrukturen der Schmetterlingsschuppen erkennt man den Chromogengehalt in etwa an der Struktur, je höher er ist, desto "idealer" gestaltet sich der Katalysator bei der Entmischung der lipoiden Lösung aus. Die Farbe zeigt bei den Melaninen den relativen Gehalt an Metallverbindung an.

Das Bild, das die Beschaffenheit des Schuppenkatalysators veranschaulichen soll, vom Trägerskelett und dem Pelz aus gerichteten Molekülen, läßt sich dahin ausmalen, daß in einem helleren „Fell" mehrere Chromogen-„Haarschäfte" zu einer Metallverbindung-„Haarwurzel" gehören, bei den dunklen Farbtönen mögen sich Haarwurzel zu Haarschaft wie eins zu eins verhalten. - Beim Cytochromoxydase-Katalase-Komplex entspräche Häm-Hämin der Haarwurzel, zu jeder „Haarwurzel" gehöre ein „Haar" Cytochrom, entweder Cytochrom a oder Cytochrom b oder Cytochrom c, aber das sind Gedankenspiele.

Umschließende Hüllen scheinen für Mikrokatalysatoren der heterogenen Katalyse typisch zu sein. Wie die Schmetterlingsschuppen und die Mitochondrien besitzen die roten Blutkörperchen um ihren beim Menschen 7, 5 µ großen Katalysator eine Hülle, den „Schatten" oder „ghost". Denn auch die Erythrozyten

+) In diesen Mischungsverhältnissen von Einheitsgaben Chromogen zu gestuften Gaben Metallverbindung läge dann des Rätsels Lösung für das zeitliche Phänomen der Ausfärbungsfolge dunkel-hell für den Leitertypus.

enthalten einen grenzflächenaktiven Schwamm, der sich aus den beobachteten sogen. „Plasmafäden" des Stromas aufbaut. Überzeugende elektronenoptische Bilder hierzu finden sich in Protoplasmatologia, Handbuch der Protoplasmaforschung, Bd. X, Wien, Springer Verlag, 1955, Fig. 18, nach Bessis und Bricka 1950.

Ganz erstaunlich sind elektronenoptische Bilder von Schnitten durch menschliche Blutzellen in etwa 150 000facher Vergrößerung in Journal of biophysical Cytologie, May 1957, Volume 3, No 3, Baltimore, Maryland. Dunkle Pünktchen fallen auf, Körnchen von 40-100 Å, die von den Verfassern des Aufsatzes Bessis und Breton-Gorius als eisenhaltige Partikelchen gedeutet werden. Bei den Erythrozyten wird von Bläschen im Cytoplasma von 300-800 mμ Durchmesser berichtet. „The membrane encloses a drop of fluid which contains the granules. Nevertheless the granules eventually adhere to the internal membrane of the vacuole." Die eisenhaltigen Körnchen werden mit Vorsicht als Hämoglobin angesprochen: „The presence of the iron-containing granules within the erythroid cells parallels hemoglobin synthesis."

Als Parallele aus der Technik lohnt es sich, hierzu in Springers Handbuch der Katalyse, Bd. 5, Abb. 70 aufzusuchen: Platin auf Asbest in 50 000facher Vergrößerung. Auch hier feinste Metallpünktchen (Platin) auf aktiven Grenzflächen (Asbest).

Wenn man die hier nur erwähnten elektronenoptischen Aufnahmen von Erythrozyten betrachtet, so wird einem verständlich, warum Wasserstoffperoxyd aufschäumt, wenn es mit Blut in Berührung kommt, und man erhält in Verbindung mit der klassischen Zahl „5 Millionen Erythrozyten in 1 mm^3" eine Art Vorstellung von der Adsorptionskapazität des Blutes beim Menschen.

Degeneration des Kerns zugunsten einer uniformen Raumerfüllung mit katalytischer Substanz ist die entwicklungsgeschichtliche Tendenz beim Blut der Wirbeltiere. Eine höchste Vollendung der Zweckdienlichkeit wird bei den Säugetieren erreicht, und man darf die kernlosen Erythrozyten unmittelbar als Katalysatoren ansprechen.

Den Naturkatalysatoren Schmetterlingsschuppe, Mitochondrion und Erythrozyt ist gemeinsam, daß sie als umschlossene Einheiten in ungeheurer Zahl auftreten und daß sie gitter- oder schwammartige Aktivatoren enthalten, deren Grenzflächen mit Farbstoffen besetzt sind. Daß Biokatalysatoren für heterogene Katalyse auch eine viel kompliziertere Innenarchitektur besitzen können, beweist der Aufbau der Chloroplasten.

Es genügt nicht, die heterogene Katalyse bei den Organismen ausschließlich chemisch aufzufassen. Grenzfläche bzw. lipoider Träger, metallhaltige prosthetische Gruppe und metallfreie Verbindung (Proteine, Aminosäuren u. a.)

bilden nach den hier beschriebenen Beispielen von organischer Funktionsgestalt eine Leistungsgruppe, deren Drei-Einheit beim präparativen Arbeiten oft zerstört wird. Das schließt aber nicht aus, daß (ab)gelöste Bestandteile ihrer Natur nach wirksam bleiben, natürlich in abgeschwächter Form, wenn die Grenzflächenwirkung teilweise oder ganz ausfällt. Ein Biokalatysator der heterogenen Katalyse bezeichnet eine mehrteilige morphologisch-chemische Leistungseinheit. In der Technik hat man längst erkannt, daß nicht nur die chemische, sondern auch die strukturelle Beschaffenheit eines Katalysators der heterogenen Katalyse für die beschleunigende Leistung und Wirkung wesentlich ist. (Schenzinger)

Die hier mitgeteilten Überlegungen sind ihrem Ursprung und ihren Hilfsmitteln nach nichts weiter als eine Anregung, eine Weichenstellung. Allerdings mußte die Arbeit geschrieben werden nach der überraschenden Begegnung mit dem vorausgestellten Satz von Schenzinger in den Dünen von Amrum im Frühjahr 1960.

Die Natur setzt Vorbilder, die Technik Ziele: in der Katalyseforschung können sich Biologie und Technik wechselseitig fördern.

Literatur:

Th. Bersin: Kurzes Lehrbuch der Enzymologie, Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig, Leipzig 1954. - Flechtner: Chemie des Lebens. Im Deutschen Verlag, Berlin 1952. - Lehnartz, E.: Einführung in die chemische Physiologie, Springer 1952, Berlin, Göttingen, Heidelberg. - Manegold: Grundriß der Kolloidkunde, Th. Steinkopf 1959, Dresden und Leipzig. - Warburg: Schwermetalle als Wirkungsgruppen von Fermenten, Verlag Dr. W. Saenger, Berlin 1946. - Die chemische Analyse 26-28, 1929-31, Enke-Verlag, Stuttgart. - Journal of biophysical Cytologie, May 1957, Volume 3, No 3, Baltimore, Maryland. „Iron particles in erythroblasts by Bessis and Breton-Gorius. - Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 1930 und 1957. - Umschau 1954, Heft 24, Umschau 1958, Heft 5, Frankfurt a.M.